

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-8817

(P2005-8817A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 9/00

C08K 3/04

F1

C08L 9/00

C08K 3/04

テーマコード(参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-176517(P2003-176517)
(22) 出願日 平成15年6月20日(2003.6.20)

(71) 出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96
(72) 発明者 岡本 尚美
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉石油化学工場内
(72) 発明者 永久 光春
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉石油化学工場内
Fターム(参考) 4J002 AC01X AC03W AC03X AC06X AC07X
AC08X AC09X AC11X BB15X BL013
DA016 FD010 FD016 GM00 GN00
GN01

(54) 【発明の名称】 ポリブタジエン組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性や引裂強度及び動的発熱性のバランスに優れた改良ポリブタジエン組成物を提供する。

【解決手段】 融点が180℃以上の沸騰n-ヘキサン不溶分1~9重量%(a)とムーニー粘度(ML)が35~50の沸騰n-ヘキサン可溶分99~91重量%(b)からなるポリブタジエン(A)10~70重量部、(A)以外のジエン系ゴム(B)90~30重量部とからなるゴム成分(A)+(B)100重量部に対し、ゴム補強剤(C)20~80重量部を配合してなることを特徴とするポリブタジエン組成物。

【選択図】 なし

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

融点が180℃以上の沸騰n-ヘキサン不溶分1～9重量% (a) とムーニー粘度 (ML) が35～50の沸騰n-ヘキサン可溶分99～91重量% (b) からなるポリブタジエン (A) 10～70重量部、(A) 以外のジエン系ゴム (B) 90～30重量部とからなるゴム成分 (A) + (B) 100重量部に対し、ゴム補強剤 (C) 20～80重量部を配合してなることを特徴とする改良ポリブタジエン組成物。

【請求項2】

(a) の沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度が1.0～3.0、且つ (b) の沸騰n-ヘキサン可溶分の分子量分布 (重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)) が2.0～2.8であることを特徴とする請求項1に記載の改良ポリブタジエン組成物。

【請求項3】

(b) の沸騰n-ヘキサン可溶分の5%トルエン溶液粘度 (Tc p) とMLとの比が2～5、且つシス含量が95%以上あることを特徴とする請求項1～2に記載の改良ポリブタジエン組成物。

【請求項4】

(C) のゴム補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1～3に記載の改良ポリブタジエン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、耐摩耗性及び引裂強度及び動的発熱性のバランスに優れた改良ポリブタジエン組成物に関するもので、タイヤにおけるトレッド・サイドウォール等のタイヤ外部部材やカーカス・ベルト・ビード等のタイヤ内部部材および防振ゴム・ベルト・ホース・免震ゴム等の工業用品や紳士靴、婦人靴、スポーツシューズ等の履物などにも用いる事ができる。

【0002】

【従来の技術】

弾性が高く、屈曲亀裂成長性が優れたゴムとして、ハイスポリブタジエン (BR) 中にシンジオタクチック1,2ポリブタジエン (SPB) を繊維状に分散した改良ポリブタジエンゴム (VCR) が提案され (特公昭49-17666号公報 (特許文献1))、市場ニーズの高度化に伴って、それに改良を加えたものが数々提案されている。例えば特開昭61-73707号公報 (特許文献2)、特開平3-45609号公報 (特許文献3)、特開平3-199247号公報 (特許文献4)、特開平6-228370号公報 (特許文献5) にはタイヤのサイドウォールに好適なゴムとしての開示があり、特開平5-194658号公報 (特許文献6) にはベーストレッド、特開平6-25355号公報 (特許文献7) には防振ゴムに好適なゴム等が開示されている。

従来のVCRはBRに比較し、屈曲亀裂成長性は優れているものの耐摩耗性及び動的発熱性が劣る場合もあり、更に高度でバランスのとれた物性の改良ポリブタジエンが求められている。

【0003】

【特許文献1】

特公昭49-17666号公報

【特許文献2】

特開昭61-73707号公報

【特許文献3】

特開平3-45609号公報

【特許文献4】

特開平3-199247号公報

【特許文献5】

特開平6-228370号公報

(3)

【特許文献6】

特開平5-194658号公報

【特許文献7】

特開平6-25355号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記の従来技術の問題点を解決し、耐摩耗性や引裂強度及び動的発熱性のバランスに優れた改良ポリブタジエン組成物を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、融点が180℃以上の沸騰n-ヘキサン不溶分1～9重量% (a) とムーニー粘度 (ML) が35～50の沸騰n-ヘキサン可溶分99～91重量% (b) からなるポリブタジエン (A) 10～70重量部、(A) 以外のジエン系ゴム (B) 90～30重量部とからなるゴム成分 (A) + (B) 100重量部に対し、ゴム補強剤 (C) 20～80重量部を配合してなることを特徴とする改良ポリブタジエン組成物に関する。

【0006】

また、本発明は、(a) の沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度が1.0～3.0、且つ (b) の沸騰n-ヘキサン可溶分の分子量分布 (重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)) が2.0～2.8であることを特徴とする上記のポリブタジエン組成物に関する。

【0007】

また、本発明は、(b) の沸騰n-ヘキサン可溶分の5%トルエン溶液粘度 (Tc p) とMLとの比が2～5、且つシス含量が95%以上あることを特徴とする上記の改良ポリブタジエン組成物に関する。

【0008】

また、本発明は、(C) のゴム補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする上記の改良ポリブタジエン組成物に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のポリブタジエン組成物の (A) は、実質的に沸騰n-ヘキサン不溶分 (a) と沸騰n-ヘキサン可溶分 (b) からなる。

【0010】

ここで、n-ヘキサン可溶分とは、ポリブタジエンゴムを沸騰n-ヘキサン中で還流したときに不溶分として回収される部分をいい、沸騰n-ヘキサン不溶分は、ポリブタジエンゴムを沸騰n-ヘキサン中で還流したときにn-ヘキサンに溶解する部分である。

【0011】

沸騰n-ヘキサン不溶分の割合は1～9重量%であり、好ましくは2～7重量%の範囲である。沸騰n-ヘキサン不溶分の割合が上記よりも少ないと、耐屈曲性が低下するという問題がある。

一方、沸騰n-ヘキサン不溶分の割合が上記よりも多い場合は、配合物粘度が高くなり加工性が悪化する場合もあり好ましくない。

【0012】

沸騰n-ヘキサン不溶分は、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンそのもの、及び／又はシンジオタクチック-1, 2-構造を主要な構造とするポリブタジエンを主成分とするものである。融点は180℃以上、好ましくは190℃以上である。還元粘度は1.0～3.0が好ましい。

【0013】 沸騰n-ヘキサン可溶分は、高シス-1, 4-ポリブタジエンそのもの、及び／又は高シス-1, 4構造を主要な構造とするポリブタジエンを主成分とするものである。

【0014】 沸騰n-ヘキサン可溶分の100℃におけるムーニー粘度 (ML₁₊₄)

(4)

は、35～50の範囲が好ましい。35未満であると、反撥弾性が低下するので好ましくない。一方、50を超えると、配合物粘度が高くなり加工性が悪化するという問題がある。

【0015】沸騰n-ヘキサン可溶分の25℃における5%トルエン溶液粘度(T-cp)は、70～250の範囲が好ましい。

【0016】沸騰n-ヘキサン可溶分の25℃における5%トルエン溶液粘度(T-cp)とムーニー粘度(ML₁+4)の比(T-cp/ML)が2～5、好ましくは2～3である。2未満であると、反撥弾性が低下するので好ましくない。一方、5を超えると、素ゴムのコールドフロー性が大きくなるという問題がある。

【0017】沸騰n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量(Mw)は、45万～60万の範囲が好ましい。

【0018】沸騰n-ヘキサン可溶分の数平均分子量(Mn)は、16万～30万の範囲が好ましい。

【0019】沸騰n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は、2.0～2.8、好ましくは2.0～2.8の範囲である。2.0未満であると、加工性が悪化する場合があり好ましくない。一方、2.8を超えると、反撥弾性が低下するという問題がある。

【0020】沸騰n-ヘキサン可溶分のCis分は、95%以上、好ましくは97%以上である。95%未満であると、反撥弾性が低下するから好ましくない。

【0021】上記のポリブタジエン(A)成分は、二段重合法によって製造できる。二段重合法とは、1,3-ブタジエンを二段階に分けて重合する方法であり、第1段階でシス-1,4-重合を行って高シス-1,4-ポリブタジエン(沸騰n-ヘキサン可溶分)を得、次いで重合を停止することなく引き続いてシンジオタクチック-1,2重合触媒を投入し、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン(沸騰n-ヘキサン不溶分)を合成し、沸騰n-ヘキサン不溶分が沸騰n-ヘキサン可溶分中に分散したポリブタジエンゴムを得るというものである。又、この逆に、第1段階でシンジオタクチック-1,2重合を行い、第2段階でシス-1,4重合を行ってもよい。

【0022】シス-1,4重合触媒及びシンジオタクチック-1,2重合触媒には、各々公知のものを用いることができる。

【0023】シス-1,4重合触媒の例としては、ジエチルアルミニウムクロライド-コバルト系触媒やトリアルキルアルミニウム-三弗化硼素-ニッケル系触媒、ジエチルアルミニウムクロライド-ニッケル系触媒、トリエチルアルミニウム-四沃化チタニウム系触媒、等のチーグラ-ナッタ系触媒、及びトリエチルアルミニウム-有機酸ネオジウム-ルイス酸系触媒等のランタノイド元素系触媒等が挙げられる。

【0024】シンジオタクチック-1,2重合触媒の例としては、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒、ニトリル化合物系触媒、等が挙げられる。重合度、重合触媒等の重合条件も公知の方法に従って適宜設定することができる。

【0025】本発明のポリブタジエンは、この他、ブレンド法によっても製造できる。

【0026】ブレンド法は、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンと高シス-1,4-ポリブタジエンとを予め別々に重合してからブレンドするという方法であるが、各々を溶液の状態でブレンドする溶液ブレンド法その他、バンバリーミキサーや押出混練機等で溶融、混練する溶融ブレンド法も可能である。又、二段重合法で合成したポリブタジエンゴムに、高シス-1,4-ポリブタジエンやシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンをブレンドしてもよい。

【0027】

本発明の(B)成分である、上記の(A)成分以外のジエン系ゴムとしては、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、クロロプレナム(CR)、天然ゴム(NR)、ポリイソブレン、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等を挙げることができる。これらの中でも天然ゴムが好ましい。又、

(5)

これらゴムの誘導体、例えば錫化合物で変性されたポリブタジエンゴムやこれらのゴムをエポキシ変性したものや、シラン変性、或いはマレイン化したものも用いられる。これらのゴムは単独でも、二種以上組合せて用いても良い。

【0028】

(A)成分と(B)成分の割合は、(A)10～70重量部、(B)90～30重量部である。

【0029】

本発明の(C)成分のゴム補強剤としては、各種のカーボンブラック以外に、ホワイカーボン、活性炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤やシンジオタクチック1,2ポリブタジエン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤があり、特に好ましくは、粒子径が90nm以下、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が70ml/100g以上のカーボンブラックで、例えば、FEF, FF, GPF, SAF, ISAF, SRF, HAF等が挙げられる。

【0030】

本発明の(C)成分の混合割合はゴム成分(A)+(B)100重量部に対してとゴム補強剤(C)20～80重量部、好ましくは30～70重量部である。(C)成分が上記範囲未満であると硬度が低すぎるので好ましくない。一方、80を超えると、配合物粘度が高くなり加工性が悪化するという問題がある。

【0031】

本発明のポリブタジエン組成物は、前記各成分を通常行われているバンバリー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られる。

【0032】

必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0033】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0034】

加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0035】

老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

【0036】

充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサーチ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0037】

プロセスオイルは、アロマトニック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【0038】

【実施例】

n-ヘキサン不溶分の割合及びその還元粘度は、25gを沸騰n-ヘキサン1000ml中で還流し、不溶分をn-ヘキサン不溶分として回収し、ポリブタジエンゴム或いはゴム組成物中のn-ヘキサン不溶分の割合を求めた。次いで、このn-ヘキサン不溶分0.2gをo-ジクロロベンゼン100mlに溶解し、135℃の温度で、ウベローデ粘度計で比粘度を測定し、その値から還元粘度を求めた。

また、このn-ヘキサン不溶分をDSC50(島津製作所製)を用いて昇温速度10℃/分で得られた吸熱ピークより融点を求めた。

(6)

【0039】

n-ヘキサン可溶分の平均分子量は、沸騰n-ヘキサン中で還流し、不溶分を分離した後、n-ヘキサン溶液を回収し、この溶液からn-ヘキサンを除去してn-ヘキサン可溶分を回収した。このn-ヘキサン可溶分をテトラヒドロフランに溶解し、GPCを用いてポリスチレン換算分子量を求め、この結果から平均分子量を測定した。

【0040】

n-ヘキサン可溶分のマイクロ構造は、赤外線スペクトルを測定し、宇部法によってシス-1, 4構造の割合を計算した。

【0041】

ムーニー粘度は、JIS K6300に規定されている測定法に従って100℃で測定した。

【0042】

硬度は、JIS K6253に規定されている測定法に従ってタイプAで測定した。

【0043】

引張試験(M100, Tb)は、JIS-K-6251に規定されている測定法に従って、ダンベル3号で引張り速度500mm/minで測定した。

【0044】

引裂強度はJIS-K-6252に規定されている測定法に従って、切込みなしアングル試験片で測定した。

【0045】

動的発熱指数は、JIS-K-6265に規定されている測定法に従って、定応力フレクソメーター（上島製作所製）を使用して試験温度40℃で20分間の発熱量を測定し、比較例1を100として指数表示した。指数が小さいほど良好である。

【0046】

ランボーン摩耗指数は、JIS-K-6264に規定されている測定法に従って、スリップ率20%で測定し、比較例1を100として指数表示した。指数が大きいほど良好である。

【0047】

（実施例1～3）（比較例1～2）

表1のポリブタジエンを用い、表2に示す配合処方に従って、1.7Lの試験用バンバリーミキサーを使用し天然ゴムとカーボンブラック等を混練してから加硫剤をオープンロールで混合した。次いで、温度150℃で30分間プレス加硫し、得られた加硫試験片により物性を評価した。

その結果を表2に示した。実施例の組成物は、耐摩耗性を維持しながら引裂特性や動的発熱性等が改善され高度にバランスしている。

【0048】

【表1】

(7)

品名		試作品 A(*1)	試作品 B(*2)	BR150L (*3)	VCR 412(*4)
ムーニー粘度(ML)		48	50	43	45
沸騰 n-ヘキサン	割合(wt%)	3	5	0	12
	融点(°C)	202	203	—	202
不溶分	還元粘度	2.1	2.3	—	2.1
沸騰 n-ヘキサン 可溶分	ML	45	42	43	30
	5%トルエン 溶液粘度	109	103	105	50
	tcp/ML	2.4	2.5	2.4	1.7
	Mw(10^4)	53	52	52	41
	Mn(10^4)	22	21	22	15
	Mw/Mn	2.4	2.5	2.4	2.7
	Cis分(%)	98	98	98	97

(*1)試作品A BR150Lと同じ条件でマトリックスB
Rを重合後、SPBを重合し分散させた新規VCR

(*2)試作品B 重合方法は試作品Aとおなじである
が、SPB量がやや多い新規VCR

(*3)BR150L 宇部興産社製 ハイシスポリブタジエンゴム

(*4)VCR412 宇部興産社製 改良ポリブタジエンゴム

【0049】

【表2】

(8)

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
試作品A	50				
試作品B		50	30		
BR150L				50	
VCR412					50
NR (RSS #1)	50	50	70	50	50
カーボン ブラック(*5)	50	50	50	50	50
配合物ML	83	88	79	81	82
硬度(JIS-A)	67	69	67	66	71
100% 引張応力	2.7	3.0	2.9	2.6	3.1
引張強度 (Mpa)	25.2	24.6	27.8	25.5	24.0
引裂強度 (N/mm)	69	70	72	67	72
ランボーン 摩耗指数	99	97	92	100	82
動的 発熱指数	95	90	97	100	110

(*5)カーボンブラック 三菱化学社製 ダイアブラックI

*その他配合剤

プロセスオイル 3 エッソ石油社製 110

酸化亜鉛 3

ステアリン酸 2

老化防止剤 2 アンチゲン6C (N-(1,3-ジメチルフチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

加硫促進剤 1 ノクセラーNS (N-第三ブチル-2-ベンゾチアジール-スルフェンアミド)

硫黄 1.5

150℃×30minプレス加硫

【0050】

【発明の効果】

本発明において、耐摩耗性や引裂強度及び動的発熱性のバランスに優れた改良ポリブタジエン組成物を提供される。